

Docket No.: G5005.0021  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Jorg Bernard, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: July 11, 2003

Examiner: Not Yet Assigned

For: IMPROVED MARKING LIQUIDS

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. §119 based on the following  
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Germany	102 34 191.5	July 26, 2002



Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: G5005.0021

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 11, 2003

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

Jeremy A. Cubert

Registration No.: 40,399

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorneys for Applicant





## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 34 191.5

**Anmeldetag:** 26. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT  
Mannheim/Ochsenfurt, Mannheim/DE

**Bezeichnung:** Verbesserte Markierungsflüssigkeiten

**IPC:** C 09 D 11/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. Juni 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'H' followed by a long horizontal stroke.

HOIS



# **Gl eiss & Groß**

Patentanwälte · Rechtsanwälte  
European Patent Attorneys  
European Trademark Attorneys

Intellectual Property Law  
Technology Law

D-70469 Stuttgart  
Heilbronner Straße 293  
Telefon: +49 (0)711 99 3 11-0  
Telefax: +49 (0)711 99 3 11-200  
E-Mail: [office@gleiss-grosse.com](mailto:office@gleiss-grosse.com)  
Homepage: [www.gleiss-grosse.com](http://www.gleiss-grosse.com)

In cooperation with  
Shanghai Zhi Xin Patent Agency Ltd.  
Shanghai · China

**Dr. jur. Alf-Olav Gleiss** · Dipl.-Ing. · PA  
**Rainer Große** · Dipl.-Ing. · PA  
**Dr. Andreas Schrell** · Dipl.-Biol. · PA  
**Torsten Armin Krüger** · RA  
**Nils Heide** · RA  
**Armin Eugen Stockinger** · RA  
**Georg Brisch** · Dipl.-Ing. · PA  
**Erik Graf v. Baudissin** · RA

PA: Patentanwalt · European Patent Attorney  
European Trademark Attorney  
RA: Rechtsanwalt · Attorney-at-law

## **Patentanmeldung**

---

## **Verbesserte Markierungsflüssigkeiten**

---

**SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Mannheim/Ochsenfurt**  
**Maximilianstraße 10**

**68165 MANNHEIM**



**5    Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine verbesserte Markierungsflüssigkeit sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

10    In Markierungstinten oder Textmarkern werden üblicherweise wasserlösliche Farbstoffe verwendet, die im alkalischen Milieu fluoreszieren. Ein solcher Farbstoff ist beispielsweise in der DE-PS 23 15 680 beschrieben (Hydroxypyrentrisulfonsäure (Solvent Green 7 C.I. 59040)). Dieser auch als Pyranin be-  
15    zeichnete Farbstoff kann verwendet werden, um in Texten bestimmte Abschnitte durch Überstreichen deutlich hervorzuheben. Die Flüssigkeit weist den Vorteil auf, dass die mit ihr auf einer Unterlage erzeugte Markierung aufgrund des Tagesleuchtfarben-  
20    charakters farbintensiv ist. Darüber hinaus tritt die Farbwirkung sofort nach ihrem Auftragen ein. Ein Nachteil dieser Tinten ist jedoch in ihrer ungenügenden Lichtbeständigkeit zu sehen. In der DE-OS 24 41 823 wird vorgeschlagen, das oxidative  
25    Ausbleichen der Farbstoffe, bewirkt durch den Sauerstoff der Luft, durch reduzierend wirkende Stoffe zu eliminieren. Aus der DE 40 20 900 C1 gehen Markierungsflüssigkeiten hervor, die Saccharose, Lactose, Maltose oder davon abgeleitete Monosaccharide  
30    enthalten. Durch diese Maßnahme soll eine Verbesserung der Lichtbeständigkeit erzielt werden. Als



problematisch bei dieser Lösung erweist sich jedoch, dass die auf Papier aufgetragenen Markierungstinten recht zügig eine braune Färbung annehmen. Dies beruht möglicherweise darauf, dass sich  
5 ausbildende Saccharosekristalle vom Farbstoff getrennt werden und diese daher den Farbstoff nicht mehr schützend umschließen.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Problem liegt also darin, Markierungs-  
10 flüssigkeiten und Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, die eine verbesserte Lichtechtheit und Leuchtkraft des in der Flüssigkeit vorhandenen Markierungsstoffes gewährleisten, ohne dass sich nach Aufbringen der Markierungsflüssigkeit auf Un-  
15 terlagen Farbverschlechterungen einstellen.

Die vorliegende Erfindung löst dieses technische Problem durch die Bereitstellung einer Markierungs-  
flüssigkeit, umfassend mindestens eine Hydroxypyren-  
20 trisulfonsäure oder ein Derivat davon und mindestens einen Zucker oder Zuckeralkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palatinose, Trehalose, Trehalulose, 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit, 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit und Maltit.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass einer oder  
25 mehrere der vorgenannten Zucker oder Zuckeralkohole bei Verwendung in Hydroxypyrentrisulfonsäurebasierten Markierungsflüssigkeiten die Lichtechtheit und Leuchtkraft des Farbstoffes wesentlich verbessern, ohne dass sich die Markierung braun  
30 verfärbt.



Die genannten Zucker und Zuckeralkohole sowie ihre Mischungen lassen sich zum Beispiel durch eine enzymatische Umlagerungsreaktion gegebenenfalls gefolgt von einer Hydrierung zur Herstellung von Zuckeralkoholen wie sie in der EP 0 625 578 B1 beschrieben ist, aus Saccharose einfach und kostengünstig sowie umweltschonend herstellen. Hinsichtlich der Bereitstellung und Zusammensetzung der genannten Zucker und Zuckeralkohole sowie Zucker-/Zuckeralkoholgemische wird der Offenbarungsgehalt der EP 0 625 578 B1 vollständig in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Lehre mit einbezogen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Markierungsflüssigkeit frei von Saccharose, Lactose, Galaktose, Maltose, Glucose und/oder Fructose.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine vorgenannte Markierungsflüssigkeit, wobei der eingesetzte Zucker Palatino-se ist. Hierdurch wird eine besonders ausgeprägte Verbesserung der Lichtbeständigkeit und Leuchtkraft erzielt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, als Zucker oder Zuckeralkohol ein Gemisch der genannten Zucker oder Zuckeralkohole einzusetzen, insbesondere ein Gemisch von 1,6-GPS und 1,1-GPM. Ein derartiges Gemisch kann beispielsweise ein äquimolares Gemisch, also Isomalt oder Palatin<sup>®</sup> sein. Selbstverständlich kann auch vorgesehen sein, Gemische zu verwenden, die an 1,6-GPS oder an 1,1-GPM angereichert sind, das heißt Gemische einzusetzen, die 100 % 1,6-GPS und 1,1-GPM enthalten,



wobei entweder 1,6-GPS in größerer Menge als 1,1-GPM oder 1,1-GPM in größerer Menge als 1,6-GPS vorhanden ist. Gegebenenfalls kann auch vorgesehen sein, dass zusätzlich zu diesen beiden Zuckeralko-  
 5 hlen 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1-GPS) und/oder Mannit, Sorbit, hydrierte oder nicht-hydrierte Zuckeralkohloligomere vorhanden sind.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform eine vorgenannte Markierungsflüssigkeit,  
 10 die als wässrige Lösung ausgeführt ist und bevorzugterweise einen alkalischen pH-Wert, insbesondere von 8 bis 14, vorzugsweise 9 bis 11, besonders bevorzugt 9 bis 10, aufweist. Zum Einstellen und Aufrechterhalten des pH-Wertes werden der Markierungs-  
 15 flüssigkeit vorzugsweise Puffersubstanzen hinzugegeben, beispielsweise Natriumcitrat, Trishydroxymethylaminomethan, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd und/oder ähnlich wirkende Puffersubstanzen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird  
 20 unter der Hydroxypyrentrisulfonsäure 3-Oxy-pyren-5,8,10-trisulfonsäure oder deren Salz, insbesondere Natriumsalz (Pyranin) verstanden. Die Erfindung erfasst selbstverständlich auch Derivate dieser Säure oder des Salzes, sofern sie als Tagesleuchtfarben  
 25 geeignet sind.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Markierungsflüssigkeit weitere fluoreszierende oder nichtfluoreszierende Farbstoffe enthalten, die beispielsweise die Farbabtönung, Lichtechtheit oder  
 30 Farbkraft beeinflussen. Derartige Farbstoffe können bevorzugt Reactive Green 21, Direct blue 199, Basic



Violet 10, Basic red 1 oder Siriuslichttürkisblau sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Markierungslösung vorteilhafterweise ein Feuchthaltemittel enthalten, damit die Markierungsflüssigkeit in der Spitze der Auftragsvorrichtung nicht eintrocknet. Ein derartiges Feuchthaltemittel können Glycole, beispielsweise Diglycol, zum Beispiel Diethylenglycol oder Harnstoff sein.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Markierungsflüssigkeit ein Konservierungsmittel auf, um schädliche mikrobielle Einflüsse zu reduzieren oder zu eliminieren. Derartige Konservierungsmittel können beispielsweise Isothiazolinol-  
15 derivate wie 1,2-Benzothialozin-3-on-lithiumsalz oder N'-Dodecyl-N-3-aminopropylglycin sein.

In einer weiteren Ausführungsform kann bevorzugterweise vorgesehen sein, dass beispielsweise das Fließverhalten der Markierungsflüssigkeit durch modifizierende Zusätze wie oberflächenaktive Substanzen, zum Beispiel Tenside und/oder wasserlösliche Bindemittel, zum Beispiel ölfreie Alkydharze, vorhanden sind.

20 Die erfindungsgemäße Flüssigkeit kann in einer Ausführungsform auch reduzierende Agentien aufweisen, zum Beispiel Hydrazin, dessen Salze, Hydroxylamin, dessen Salze, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Rongalit oder Glyoxal-Natriumbisulfit.



- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass der Gehalt von Zucker und/oder Zuckeralkohol 5 bis 50 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtflüssiggewicht der Markierungsflüssigkeit. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass der Gehalt des Pyranins an dem Gesamtflüssiggewicht der Markierungsflüssigkeit 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-% beträgt.
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Markierungsflüssigkeiten. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, zunächst eine wässrige, alkalische Farbstoffmischung herzustellen, die alle Substanzen außer den Zuckern und
- 15 Zuckeralkoholen enthält, also den Farbstoff Pyranin, Wasser, gegebenenfalls mindestens ein Konservierungsmittel, gegebenenfalls die Puffersubstanz und gegebenenfalls das Feuchthaltemittel. In diese wässrige alkalische Lösung wird der Zucker oder Zuckeralkohol entweder in trockener Form oder in
- 20 hochkonzentrierter Lösung oder Suspension eingebracht und vermischt.
- Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.
- 25 Die Erfindung wird im Folgenden anhand des Ausführungsbeispiels näher erläutert.



Beispiel

Auf der Grundlage einer „Farbstoffmischung 1“ aus

1,5-2 g Solvent green 7 (8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure Trinatriumsalz)

5 64 g Wasser, dest.

0,2 g Mergal K15 (Konservierungsmittel, enthält 1,2-Benzolthiazolin-3-on Lithiumsalz + N'-Dodecyl-N-3-aminopropylglycin)

3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

10 3 g Harnstoff (Feuchthaltemittel)

0,2 g NaOH

wurden folgende Ansätze hergestellt:

1. Farbstoffmischung 1 + 20 g Palatinose

15 2. Farbstoffmischung 1 + 20 g Isomalt (50 % 1,1-GPM, 50 % 1,6-GPS)

3. Farbstoffmischung 1 + 20 g Maltit

4. Farbstoffmischung 1 + 10 g Palatinose + 12,5 g Sorbitlösung (70 % Trockensubstanz)

20 5. Farbstoffmischung 1 + 20 g Isomalt (75 % 1,1-GPM, 25 % 1,6-GPS)



6. Farbstoffmischung 1 + 25 g Sorbitlösung (70 % Trockensubstanz) (Vergleichsmischung)
7. Farbstoffmischung 1 + 20 g Harnstoff (Vergleichsmischung)
- 5      8. Farbstoffmischung 1 + 20 g Maltose (entsprechend DE 40 20 900) (Vergleichsmischung)

Die Markierungstinten wurden sowohl auf Normalpapier als auch auf Thermofaxpapier aufgetragen. Die markierten Papiere wurden einem Test zur Lichtechtheit ausgesetzt.

Als Alkalien wurden eine Kombination von Soda und Natriumhydroxid eingesetzt.

Ergebnisse:

- 15      1. Ansatz 1 zeigt eine besonders hohe Lichtechtheit und Leuchtkraft (Brillianz).
2. Ansätze 2, 3, 4 und 5 zeigen eine erheblich verbesserte Lichtechtheit gegenüber den Ansätzen 6, 7 und 8. Jedoch ist diese geringer als im Ansatz 1.
- 20      Um die Benetzbarkeit der Paperoberfläche durch die Markierungstinte zu verändern, kann der Farbstoffmischung 1 eine Menge von etwa 0,05 g eines Tensids (zum Beispiel Surfinol 465) zugegeben werden (Farbstoffmischung 2).
- 25      Die Farbstoffmischungen 1 und 2 ergeben gelbe Markierungstinten. Durch den Zusatz von zum Beispiel



etwa 1 g Direkt blue 199 zu Farbstoffmischung 1  
kann eine grün fluoreszierende Farbstoffmischung 3  
erhalten werden, deren Lichtechtheit und Leucht-  
kraft sich analog zu den Ansätzen 1 - 8 beeinflus-  
5 sen lässt.



5    **Ansprüche**

1. Markierungsflüssigkeit    umfassend    Hydroxypy-  
rentrisulfonsäure oder ein Derivat davon und min-  
destens einen Zucker oder Zuckeralkohol, ausgewählt  
aus der Gruppe bestehend aus Palatinose, Trehalose,  
10    Trehalulose,    Maltit,    6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-  
sorbit (1,6-GPS)    und    1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-  
mannit (1,1-GPM).
2. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 1, wobei  
die Markierungsflüssigkeit einen pH-Wert von 8 bis  
15    14 aufweist.
3. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorherge-  
henden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit  
einen pH-Wert von 9 bis 10 aufweist.
4. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorherge-  
henden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit  
20    eine wässrige Lösung darstellt.
5. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorherge-  
henden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit  
ein Feuchthaltemittel, insbesondere Harnstoff, Gly-  
25    cole oder ein Diglycol, aufweist.
6. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorherge-  
henden Ansprüche, wobei in der Markierungsflüssig-



keit mindestens ein weiterer Farbstoff enthalten ist.

7. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit  
5 mindestens ein Konservierungsmittel enthält.

8. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Konservierungsmittel ein Isothiazolinonderivat ist.

9. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit  
10 mindestens eine Puffersubstanz enthält.

10. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Puffersubstanz Tris-hydroxymethylaminomethan, Natriumcitrat, Natrium-carbonat und/oder Natriumhydroxyd ist.  
15

11. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit mindestens ein oberflächenaktives Agens aufweist.

12. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Markierungsflüssigkeit  
20 wenigstens ein wasserlösliches Bindemittel aufweist.

13. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zuckeralkohol ein Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM ist.  
25

14. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zucker oder Zuckeralko-



hol in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Markierungsflüssigkeit enthalten ist.

5 15. Markierungsflüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Hydroxypyrentrisulfonsäure oder deren Derivat in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Markierungsflüssigkeit vorhanden ist.

10 16. Verfahren zur Herstellung einer Markierungsflüssigkeit umfassend Hydroxypyrentrisulfonsäure oder ein Derivat davon und mindestens einen Zucker oder Zuckeralkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palatinose, Trehalose, Trehalulose, 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei eine Farbstoffmischung  
15 umfassend die Hydroxypyrentrisulfonsäure oder deren Derivat in Wasser und gegebenenfalls alkalischem Puffer, gegebenenfalls Konservierungsmittel, gegebenenfalls Feuchthaltemittel und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen hergestellt und mit dem min-  
20 destens einen Zucker oder Zuckeralkohol vermischt wird.



**Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine verbesserte Markierungsflüssigkeit, enthaltend einen Zucker und/oder einen Zuckeralkohol sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.